

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037682

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C04B 38/06
C04B 35/573

(21)Application number : 2000-228372

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.2000

(72)Inventor : TSUYUKI TATSUYA
ICHIJIMA MASAHIKO**(54) POROUS SILICON CARBIDE SINTERED BODY AND ITS MANUFACTURING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a porous silicon carbide sintered body which can control and reduce the gelation time in the forming step, also high in porosity and can improved strength.

SOLUTION: This method for producing the porous silicon carbide is characterized by consisting steps of; providing a slurry by mixing a silicon carbide powder with a carbon powder, thermosetting resin, dispersing agent and water; forming by gelating the slurry by adding epoxy resin there to, hardening by drying the formed body which is obtained in the above step, firing after degreasing the hardening body obtained in the above step, impregnating silicone to the fired body obtained in the above firing step, removing an unreacting silicone from the impregnated body which is obtained in the above impregnating step.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37682

(P2002-37682A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl.

C 0 4 B 38/06

35/573

識別記号

F I

C 0 4 B 38/06

35/56

テームト (参考)

E 4 G 0 0 1

1 0 1 V

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-228372(P2000-228372)

(22) 出願日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72) 発明者 露木 龍也

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ

クス株式会社開発研究所内

(72) 発明者 市島 雅彦

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ

クス株式会社開発研究所内

(74) 代理人 100101878

弁理士 木下 茂

Fターム (参考) 4G001 BA22 BA60 BA78 BB22 BB60

BB62 BC33 BC34 BC52 BD14

BE33 BE34

(54) 【発明の名称】 多孔質炭化珪素焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形工程におけるゲル化時間の制御および短縮を図ることができ、また、気孔率が高く、かつ、強度の向上を図ることができる多孔質炭化珪素焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭化珪素粉末に、炭素粉末、熱硬化性樹脂、分散剤および水を混合し、スラリーを調製する工程と、前記スラリーにエポキシ樹脂を添加し、ゲル化させて成形する工程と、前記成形工程により得られた成形体を乾燥させ、硬化させる工程と、前記硬化工程により得られた硬化体を脱脂した後、焼成する工程と、前記焼成工程により得られた焼成体にシリコンを含浸させる工程と、前記含浸工程により得られた含浸体から未反応のシリコンを除去する工程とを含むことを特徴とする多孔質炭化珪素焼結体の製造方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素粉末に、炭素粉末、熱硬化性樹脂、分散剤および水を混合し、スラリーを調製する工程と、

前記スラリーにエポキシ樹脂を添加し、ゲル化させて成形する工程と、

前記成形工程により得られた成形体を乾燥させ、硬化させる工程と、

前記硬化工程により得られた硬化体を脱脂した後、焼成する工程と、

前記焼成工程により得られた焼成体にシリコンを含浸させる工程と、

前記含浸工程により得られた含浸体から未反応のシリコンを除去する工程とを含むことを特徴とする多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項2】 前記分散剤が、エポキシ樹脂と反応してゲル化させるものであることを特徴とする請求項1記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項3】 前記分散剤が、イミン系樹脂であることを特徴とする請求項2記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項4】 前記スラリー調製工程において、該スラリーが5℃以上10℃以下に保持されることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかに記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【請求項5】 前記熱硬化性樹脂が、フラン系樹脂またはフェノール系樹脂であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれかに記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質炭化珪素焼結体の製造方法に関し、より詳細には、原料スラリーのゲル化を利用して成形する多孔質炭化珪素焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】多孔質セラミックスは、電子部品焼成用多孔質部材、床や壁等の建築用軽量構造物材、冷蔵庫や建築物の断熱部材、人工骨材等の生体用材料、エアヤ水等のフィルター材等の各種用途に用いられている。特に、半導体製造工程におけるフィルター材として使用される多孔質セラミックスは、静電気を帯びることによるダストの付着を防止し、半導体の汚染防止を図るため、導電性を有する炭化珪素を原料とした多孔質セラミックスが用いられていた。

【0003】しかしながら、炭化珪素を原料とする従来の多孔質セラミックスの製造方法においては、成形方法が限られるため、成形体の形状が限られていた。また、高純度の製品を得ることは困難であった。例えば、押出し成形においては、管状に成形することは容易である

が、大型平板状に成形することは困難であった。また、成形の際、高分子バインダー等を多量に添加するため、成形体中への不純物の混入が多くなる。これらの不純物等を除去するためには、脱脂等の後処理が煩雑となり、高純度の製品を得ることは困難であった。このため、上記のように、半導体製造工程におけるフィルター材として使用した場合に、半導体を汚染する原因にもなっていた。

【0004】上記問題点を解決する手段としては、例えば、多孔質炭化珪素焼結体の製造方法について、特開平11-1372号公報に開示されている。すなわち、炭化珪素粉末に、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、pH3以下に調製した水、水に可溶で沸点が120℃以上の少なくとも1種類の有機溶媒からなる結合剤を添加混合して生成したスラリーをゲル化させて成形し、乾燥、焼成することにより、多孔質炭化珪素焼結体を得る方法である。

【0005】上記の製造方法によれば、高分子バインダーを含まないため、高純度であり、また、炭化珪素粒子とムライト粒子が均一に分散され、均質な多孔質とすることができる。また、鑄込み成形により成形することができるため、種々の形状に対応することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記製造方法により得られる多孔質炭化珪素焼結体は、炭化珪素粒子とムライト粒子の複合多孔質体であり、また、成形の際のゲル化に要する時間が比較的長いものであった。さらに、得られる多孔質炭化珪素焼結体における気孔率が、30%程度に留まるものであり、炭化珪素のみからなる高純度で、かつ、高気孔率の多孔質炭化珪素焼結体を得ることはできないという課題があった。

【0007】そこで、本発明は、上記のような従来技術における課題を解決するためになされたものであり、成形工程におけるゲル化時間の制御および短縮を図ることができ、また、気孔率が高く、かつ、強度の向上を図ることができる多孔質炭化珪素焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る多孔質炭化珪素焼結体の製造方法は、炭化珪素粉末に、炭素粉末、熱硬化性樹脂、分散剤および水を混合し、スラリーを調製する工程と、前記スラリーにエポキシ樹脂を添加し、ゲル化させて成形する工程と、前記成形工程により得られた成形体を乾燥させ、硬化させる工程と、前記硬化工程により得られた硬化体を脱脂した後、焼成する工程と、前記焼成工程により得られた焼成体にシリコンを含浸させる工程と、前記含浸工程により得られた含浸体から未反応のシリコンを除去する工程とを含むことを特徴とする。この製造方法においては、ゲル化させて得られた成形体中に分散されている熱硬化性樹脂が、脱水縮合

3

反応（重合）することにより水分が生成される。そして、この水分が、硬化および脱脂工程において揮発することにより、硬化体内部に気孔を形成するものである。よって、添加する熱硬化性樹脂の割合によって、多孔質炭化珪素焼結体における気孔率を制御することができる。

【0009】ここで、前記分散剤は、エポキシ樹脂と反応してゲル化するものであることが好ましく、特に、イミン系樹脂であることが好ましい。本発明において使用する分散剤は、スラリーにおいて分散作用を奏するとともに、硬化体の強度を向上させる役割も果たすものが好適である。また、スラリー中の熱硬化性樹脂と反応しない分散剤として、イミン系樹脂を使用することが好ましい。

【0010】また、前記スラリー調製工程においては、該スラリーが5℃以上10℃以下に保持されることが好ましい。スラリーを室温以下である前記温度範囲に保持することにより、ゲル化速度を抑制することができ、鑄込み等による成形の作業性の向上を図ることができる。

【0011】さらに、前記熱硬化性樹脂は、フラン系樹脂またはフェノール系樹脂であることが好ましい。本発明においては、熱硬化性樹脂は、焼結体の強度を増大させる働きを有するものであり、特に、脱水縮合反応により架橋（重合）するものとして、フラン系樹脂またはフェノール系樹脂が好適である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係る多孔質炭化珪素焼結体の製造方法においては、まず、炭化珪素粉末に、炭素粉末、熱硬化性樹脂、分散剤および水からなる原料を混合し、スラリーを調製する。次に、前記スラリーにエポキシ樹脂を添加し、ゲル化させて成形する。そして、得られた成形体を乾燥させ、硬化させた後、脱脂し、焼成する。さらに、得られた焼成体にシリコンを含浸させた後、この含浸体から未反応のシリコンを除去することにより、多孔質炭化珪素焼結体が得られる。すなわち、スラリー調製工程、ゲル化成形工程、硬化工程、焼成工程、シリコン含浸工程、未反応シリコン除去工程とを経ることにより、多孔質炭化珪素焼結体を製造する。

【0013】本発明において出発原料として用いられる炭化珪素粉末は、得られる多孔質炭化珪素焼結体の用途や要求される気孔径等に応じて選択することができるが、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満または $500\mu\text{m}$ を超えると、スラリーの均質性や流動性が低下し、成形性が悪くなる。

【0014】本発明において用いられる炭素粉末は、カーボンブラック等の多孔質セラミックスの製造に通常用いられるものでよい。その平均粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以下であ

4

ることが好ましい。平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると、後のシリコン含浸工程において、 $\beta\text{-SiC}$ の生成が不均一となり、含浸体の高強度化を図ることができない。

【0015】本発明において用いられる熱硬化性樹脂としては、脱水縮合反応により架橋（重合）するものが好ましく、特に、フラン系またはフェノール系樹脂であることが好ましい。熱硬化性樹脂は、離型後、成形体を乾燥させる際に、脱水縮合反応（重合）により、水を生成する。この水分が成形体内部に散在し、さらに乾燥させる際に、成形体内部から揮発し、硬化体内部に気孔が形成される。よって、添加する熱硬化性樹脂の割合によって、多孔質炭化珪素焼結体における気孔率を制御することができる。その後、脱脂し、非酸化性雰囲気中で焼成することにより、熱硬化性樹脂は、炭化して、炭化珪素粒子間の結合に寄与し、焼結体の強度を増大させる働きを有する。

【0016】本発明において用いられる分散剤は、エポキシ樹脂と反応してゲル化（硬化）させるもの、すなわち、エポキシ樹脂の硬化剤として作用するものであることが好ましい。また、添加する熱硬化性樹脂と反応しないものである必要がある。さらに、この分散剤は、スラリーにおいて分散作用を奏するとともに、硬化体の強度を向上させる役割も果たすものが好適であり、イミン系樹脂を用いることが好ましい。

【0017】この分散剤の添加量は、ゲル化速度、硬化体の強度等に応じて適宜定めることができるが、通常、炭化珪素粉末に対して5重量%以上30重量%以下であることが好ましい。添加量が5重量%未満であると、硬化体の強度が不十分となる。一方、30重量%を超えると、スラリーの粘度が上昇するため、分散性が低下し、また、ゲル化速度が促進され、成形性が低下する。

【0018】この分散剤は、硬化体の強度を向上させるためには、多量に添加する必要があるが、これによりゲル化速度が促進され、鑄込み作業が困難となる場合がある。これに対しては、スラリーを冷却することにより、ゲル化速度を抑制し、鑄込み等による成形の作業性の向上を図ることができる。鑄込み後は、室温下で放置することにより、スラリーの温度は徐々に上昇し、ゲル化が加速され、成形体を短時間で得ることができる。上記におけるスラリーの冷却温度は、5℃以上10℃以下であることが好ましい。室温以下で、鑄込みの作業性を考慮したものである。

【0019】以下、本発明に係る製造方法の各工程について、詳細に説明する。まず、上記のような炭化珪素粉末、炭素粉末、熱硬化性樹脂、分散剤および水からなる原料を混合して、スラリーを調製する。そして、このスラリーにエポキシ樹脂を添加混合し、ゲル化させて成形する。エポキシ樹脂は、前記分散剤と反応してゲル化するため、攪拌しながら添加混合し、上記のように冷却することにより、ゲル化速度を調整して、成形を行う。成

形方法としては、鋳型成形、押出し成形、射出成形、圧縮成形等により行うことができ、特に制限されるものではないが、均質な多孔体を得るためには、鋳型成形により行うことが好ましい。

【0020】得られた成形体を、離型後、乾燥させて、硬化体を得る。この乾燥の際に、熱硬化性樹脂が、脱水縮合反応（重合）により、水を生成し、成形体内部に散在する。そして、さらに乾燥させる際に、成形体内部から揮発し、硬化体内部に気孔が形成される。このため、乾燥は、脱水縮合反応の促進および生成された水分を揮発させるために、加熱して行うことが好ましい。例えば、反応促進のため、40℃程度で20時間乾燥させ、その後、水分揮発のため、100℃に昇温して4時間乾燥させ、硬化体を得る。

【0021】次に、得られた硬化体を、脱脂し、焼成することにより、焼成体を得る。脱脂および焼成工程において、前記硬化体中の樹脂成分のうち、エポキシ樹脂およびイミン系樹脂は、炭化収率が低いため揮発してしまう。一方、熱硬化性樹脂は、炭化収率が高いため炭化し、この炭化により生成された炭素は、炭化珪素粒子の周囲に均一に付着する。この場合、未反応の樹脂等の急激な揮発等により硬化体にクラックが生じたり、酸化したりすることを防ぐため、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、300℃で1時間の脱脂処理を行った後、減圧雰囲気下で、1850℃で3時間焼成する。

【0022】得られた焼成体は、シリコンを含浸させ、さらに、未反応のシリコンを除去する。シリコン含浸工程は、減圧雰囲気下、1600℃程度で、焼成体を溶融シリコン中に浸漬させることにより、焼成体内部にまで十分にシリコンを含浸させることができる。そして、得られたシリコン含浸体は、フッ硝酸液に浸漬させることにより、未反応のシリコンを除去することができる。焼成体にシリコンを含浸させると、この焼成体中の炭化珪素粒子間の炭素および炭素粉末が、含浸させたシリコンと反応し、 β -SiCを生成する。この β -SiCが、炭化珪素粒子間の結合を強固なものとし、強度の高い焼結体を得ることができる。そして、未反応のシリコンを除去することにより、気孔率が高く、かつ、高強度の多孔質炭化珪素焼結体を得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

【実施例】平均粒径30 μ mの炭化珪素粉末に、平均粒径0.1 μ mの炭素粉末2重量%（炭化珪素粉末に対し

て、以下同様）、分散剤としてイミン系樹脂8重量%、フラン系樹脂20重量%を水30重量%に分散させ、20時間攪拌、混合し、スラリーを調製した。このスラリーにエポキシ樹脂1重量%を添加し、混合した。このエポキシ樹脂を添加したスラリーを鋳型に鋳込み、密閉し、そのまま室温で3日間保持した。その後、鋳型から成形体を離型し、40℃で20時間、次いで、100℃で4時間乾燥させ、硬化体を得た。この硬化体を不活性ガス（窒素、アルゴン等）雰囲気下、300℃で1時間脱脂処理した。次いで、0.3torr減圧雰囲気下、1850℃で3時間焼成し、焼成体を得た。この焼成体を0.3torr減圧雰囲気下、1600℃で2時間シリコンを含浸させ、含浸体を得た。この含浸体をフッ硝酸液に浸漬させ、未反応シリコンを除去し、多孔質炭化珪素焼結体を得た。この多孔質炭化珪素焼結体は、平均気孔径10 μ mで、気孔率43%、曲げ強度が20MPaであった。

【0024】【比較例】平均粒径30 μ mの炭化珪素粉末に、珪酸エチル25重量%（炭化珪素粉末に対して、以下同様）、アルミニウムプロポキシドシリコン37重量%、pH3以下に調製した水（塩酸水溶液）20重量%、エチレングリコール5重量%を添加し、1時間攪拌、混合し、スラリーを調製した。このスラリーを鋳型に鋳込み、密閉し、そのまま室温で5日間保持した。その後、セラミックス粒子のない上部のゲル部分を除去し、さらに室温で10時間保持した。そして、鋳型から成形体を離型し、室温で2時間、次いで、大気雰囲気下、600℃で1時間乾燥させ、有機溶媒を揮発させた。得られた成形体0.3torr減圧雰囲気下、1850℃で3時間焼成し、多孔質炭化珪素焼結体を得た。この多孔質炭化珪素焼結体は、平均気孔径10 μ mで、気孔率32%、曲げ強度が8MPaであった。

【0025】上記のように、実施例においては、比較例よりも短時間で成形体を硬化させることができる。また、実施例においては、比較例よりも気孔率が高い多孔質炭化珪素焼結体を得られることが認められた。さらに、実施例においては、シリコン含浸工程を経ることにより、比較例よりも気孔率が高くても、強度の高い多孔質炭化珪素焼結体を得られることが認められた。

【0026】

【発明の効果】本発明に係る多孔質炭化珪素焼結体の製造方法によれば、成形工程におけるゲル化時間の制御および短縮を図ることができ、成形を容易に行うことができる。また、気孔率を容易に制御することができ、気孔率が高く、かつ、高強度の多孔質炭化珪素焼結体を得ることができる。